

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

И.Г.Судакова, Н.В. Гарынцева, А.И. Чудина, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии катализатора 2% H_2SO_4 , обеспечивающие высокий выход целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина: температура – 100 °С, содержание H_2O_2 – 5 мас.%, CH_3COOH – 25 мас.%, ГМ 15, продолжительность – 4 ч. Изучена кинетика процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70 – 100 °С. Процесс делигнификации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка в изученном интервале температур. Константы скорости варьируются от $0,08 \cdot 10^{-4}$ до $2,15 \cdot 10^{-4} c^{-1}$, энергия активации составляет 90 кДж/моль. Методами ИКС и РФА установлено, что полученная из древесины сосны целлюлоза имеет структуру, аналогичную структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы.

Ключевые слова: древесина сосны, делигнификация, пероксид водорода, катализатор H_2SO_4 , целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза.

Введение

Сосна (*Pinus silvestris*) является быстрорастущей и одной из самых распространенных пород древесины на территории России. Древесина сосны широко используется в деревоперерабатывающей и строительной индустрии. Ежегодно в России для этих целей заготавливается около 20 млн. м³ сосновой древесины. При этом в процессе распиловки образуется огромное количество отходов в виде опилок и стружки, которые необходимо утилизировать. Высокая смолистость древесины препятствует получению из неё качественной целлюлозы при использовании традиционных технологий делигнификации.

Одним из перспективных направлений использования древесинных отходов является их химическая переработка в микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ). МКЦ имеет широкое применение в пищевой, медицинской, фармацевтической, косметической промышленности и других областях [1,2].

Традиционные способы получения МКЦ из древесины являются многостадийными и наносят ущерб окружающей среде из-за использования опасных серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов и минеральных кислот [3].

Новые методы получения целлюлозы основаны на процессах окислительной каталитической делигнификации лигноцеллюлозного сырья с использованием таких «зеленых» окислителей, как пероксид водорода, озон, кислород [4,5].

Ранее нами была показана возможность получения целлюлозы, аналогичной промышленной МКЦ Vivapur, из древесины сосны в системе «уксусная кислота – вода – пероксид водорода» в мягких условиях проведения процесса делигнификации [6].

Известно, что использование в процессах пероксидной делигнификации древесины растворенного катализатора H_2SO_4 способствует ускорению реакций деполимеризации лигнина и гидролиза аморфной части целлюлозы [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей процесса делигнификации опилок древесины сосны в системе «уксусная кислота – вода – пероксид водорода – катализатор H_2SO_4 » с целью подбора оптимальных условий получения МКЦ.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали опилки (фракция 2,5 – 5 мм) средней ствольной части древесины сосны (*Pinus silvestris*), заготовленной в лесной зоне г. Красноярск. Химический состав исходной древесины, определенный с использованием традиционных методик [8] (мас.% от абс. сух. древесины): целлюлоза 47,6; лигнин 28,0; гемицеллюлозы 16,5; экстрактивные вещества 7,6; зола 0,3.

Делигнификацию древесины сосны проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из пероксида водорода, ледяной уксусной кислоты и воды. Содержание пероксида водорода варьировали от 4 до 6 мас.%, уксусной кислоты – от 15 до 30 мас.%. Значение величины гидромодуля (ГМ) составляло 10, 15 и 20. Процесс осуществляли в течение 1–4 часов при постоянном перемешивании в интервале температур 70 – 100 °С.

В качестве катализатора использовали H₂SO₄ (марка х.ч., ρ = 1,84 г/см³). Ранее было установлено, что оптимальная концентрация сернокислотного катализатора при делигнификации древесины пихты составляет 2 мас.% [9]. Данную концентрацию H₂SO₄ использовали и при изучении закономерностей пероксидной делигнификации древесины сосны.

Целлюлозный продукт, полученный в процессе делигнификации, отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, и высушивали при 105°С.

Выход целлюлозного продукта (В) определяли по формуле:

$$B = \frac{m}{m_0} \times 100\%,$$

где m_0 – масса навески древесины, мас.%;

m – масса целлюлозного продукта, мас.%.

Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте определяли с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова [10], гемицеллюлоз – гидролизом 2 % соляной кислотой по методу Макэна и Шоорли [11].

Регистрацию спектров в области 4000–400 см⁻¹ осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 4 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов получали с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением Cu-Kα (λ=0,154 нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 10 до 60° с шагом 0,02° и временем накопления импульсов в точке 4 с.

Индекс кристалличности целлюлозы (ИК) рассчитывали из отношения высоты между интенсивностью кристаллического пика ($I_{002} - I_{AM}$) и суммарной интенсивности (I_{002}) после вычитания фонового сигнала, по формуле [12]:

$$ИК = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}},$$

где I_{002} – высота 002 пика (I_{002}), I_{AM} – высота минимума между 002 и 101 пиков.

Результаты и обсуждение

Экспериментальная оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Изучено влияние условий проведения процесса пероксидной делигнификации древесины сосны (температура, концентрация пероксида водорода и уксусной кислоты, гидромодуль, присутствие катализатора H_2SO_4) на выход и состав целлюлозных продуктов.

В промышленности процесс получения целлюлозы осуществляют при температурах 120–130 °С [13]. В работе исследована возможность получения качественной целлюлозы при относительно низких температурах: 70 – 100 °С.

Целлюлозные продукты, полученные каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны в интервале температур 70 – 80 °С содержат много остаточного лигнина (20,7 – 18,3 мас.%) Лишь при температуре процесса 100 °С происходит практически полное удаление лигнина из древесины сосны (полученный целлюлозный продукт содержит 1,0 мас.% остаточного лигнина) (рисунок 1).

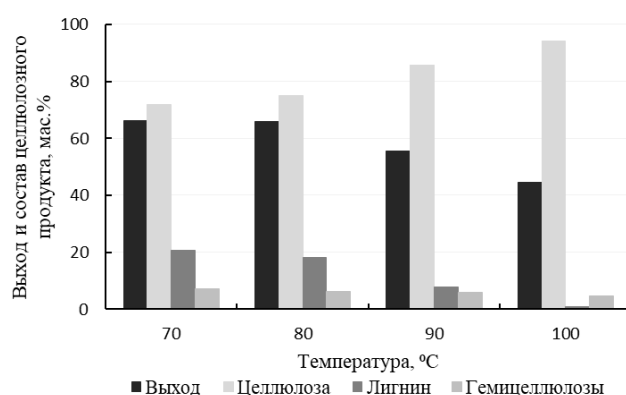


Рис.1. Влияние температуры на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны. (Условия процесса: CH_3COOH 25 мас.%, H_2O_2 6 мас.%, ГМ 15, продолжительность 4 ч, катализатор 2% H_2SO_4).

Изучено влияние концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты в реакционном растворе на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны (рисунок 2).

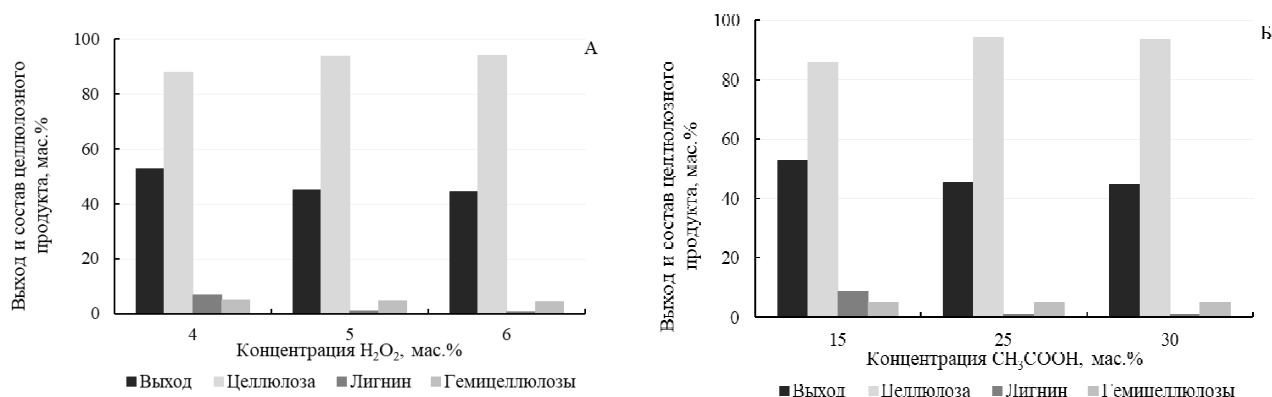


Рис.2. Влияние концентрации H_2O_2 (А) и CH_3COOH (Б) на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины сосны. (Условия процесса: CH_3COOH 25 мас.% (А), H_2O_2 5 мас. % (Б), температура 100 °С, ГМ 15, продолжительность 4 ч, катализатор 2% H_2SO_4).

При концентрации пероксида водорода в реакционной среде 4 мас.% образующийся целлюлозный продукт содержит 6,8 мас.% остаточного лигнина. При увеличении концентрации H_2O_2 до 5 мас.% содержание остаточного лигнина в полученном целлюлозном продукте уменьшается до 1,0 мас.%. Дальнейшее повышение концентрации пероксида водорода в реакционной среде слабо влияет на содержание остаточного лигнина. С ростом концентрации H_2O_2 , наряду с уменьшением содержания остаточного лигнина, снижается выход целлюлозного продукта (рисунок 2А)

Аналогичные закономерности наблюдаются и при вариации концентрации уксусной кислоты в реакционной среде (рисунок 2Б). При фиксированном содержании H_2O_2 (5 мас.%) повышение концентрации уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе с 15 до 30 мас.% снижает выход получаемых целлюлозных продуктов с 52,7 до 44,6 мас.%, с одновременным уменьшением в них содержания остаточного лигнина с 8,8 до 1,0 мас.%. При оптимальной концентрации уксусной кислоты (25 мас.%) получен с выходом 45,2 мас.% целлюлозный продукт, содержащий 93,9 мас.% целлюлозы и 1,0 мас.% остаточного лигнина.

Изучено влияние величины гидромодуля (отношение раствор/твердая фаза) процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны на выход и состав целлюлозных продуктов при фиксированных концентрациях H_2O_2 и CH_3COOH .

Установлено, что для получения качественной целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина (1,0 мас.%) величина гидромодуля должна быть не менее 15. Целлюлозный продукт, полученный при гидромодуле 10, содержит 5,8 мас. % остаточного лигнина. По-видимому, причиной повышенного содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах, полученных при низком значении гидромодуля, связан с диффузионными ограничениями, затрудняющими как доставку окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины, так и диффузию из древесины в раствор продуктов окислительной деполимеризации лигнина.

Таким образом, экспериментальная оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны позволила определить условия получения качественных целлюлозных продуктов. Для получения с выходом 45,2 мас.% целлюлозного продукта, содержащего 93,9 мас.% целлюлозы и 1,0 мас.% остаточного лигнина, необходимо использовать следующие режимы процесса делигнификации: температура 100 °С, концентрация H_2O_2 5 мас.%, CH_3COOH 25 мас.%, ГМ 15, продолжительность 4 ч, катализатор H_2SO_4 2 мас.%.

Численная оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Математическую обработку и оптимизацию процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии катализатора H_2SO_4 проводили с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE (Design of Experiment)* [14].

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что для достижения высокого выхода целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина необходимо осуществлять процесс каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны при температуре 100 °С и продолжительности 4 ч. При этом наибольшее влияние на выход и состав целлюлозного продукта оказывают концентрация пероксида водорода в реакционной среде и гидромодуль процесса.

С учетом этого, в качестве независимых переменных использовали два фактора: концентрацию H_2O_2 в реакционном растворе (X_1) и гидромодуль процесса делигнификации (X_2). Выходные параметры процесса делигнификации: содержание целлюлозы (Y_1) и содержание остаточного лигнина (Y_2) в целлюлозном продукте. Фиксированные параметры: температура 100 °С, продолжительность процесса 4 часа, концентрация CH_3COOH 25 мас. %, катализатор H_2SO_4 2 мас. %. Результаты реализации матрицы планирования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Матрица планирования эксперимента по каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны и результаты ее реализации.

№ опыта	Концентрация H_2O_2 , мас. % (X_1)	ГМ (X_2)	Содержание в целлюлозном продукте, мас. %	
			Целлюлоза (Y_1)	Лигнин (Y_2)
1	4	10	67,2	25,2
2	5	10	79,0	14,2
3	6	10	90,2	3,9
4	4	15	76,9	17,3
5	5	15	93,9	1,0
6	6	15	94,2	0,9
7	4	20	88,8	5,7
8	5	20	94,3	2,5
9	6	20	94,5	0,7

Дисперсионный анализ и математическое моделирование были проведены для каждого выходного параметра процесса.

В суммарную дисперсию выходных параметров Y_1 – содержание целлюлозы и Y_2 – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте практически равный вклад вносят как концентрация H_2O_2 в реакционном растворе, так и гидромодуль процесса.

Зависимости содержания целлюлозы (Y_1) и остаточного лигнина (Y_2) в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора соответствуют следующим уравнениям регрессии:

$$Y_1 = 147,40 - 61,92 \cdot X_1 - 7,40 \cdot X_2 + 0,87 \cdot X_1 \cdot X_2$$

$$Y_2 = 193,67 - 43,18 \cdot X_1 - 7,18 \cdot X_2 + 2,38 \cdot X_1^2 + 0,82 \cdot X_1 \cdot X_2$$

О хороших прогностических свойствах полученных уравнений регрессии свидетельствуют высокие коэффициенты детерминации: 93,7 % для (Y_1), 97,1 % для (Y_2), низкий уровень значимости (P – критерий $< 0,05$).

На рисунке 3 представлены в виде поверхностей отклика зависимости выходных параметров Y_1 и Y_2 от переменных факторов X_1 и X_2 .

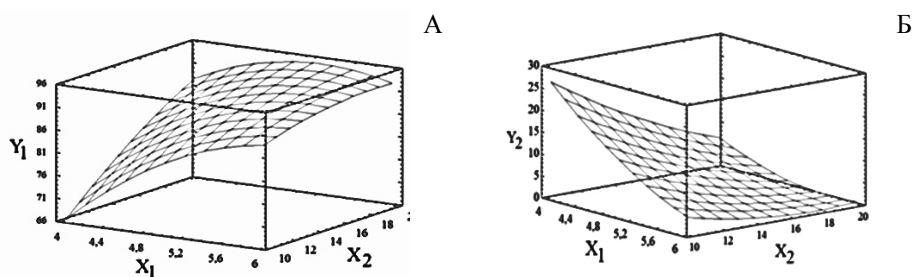


Рис. 3. Поверхности отклика, иллюстрирующие зависимости содержания целлюлозы (А) и остаточного лигнина (Б) в целлюлозном продукте из древесины сосны от концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе и от величины гидромодуля.

Полученные графические зависимости выходных параметров Y_1 и Y_2 от переменных факторов представляют собой поверхности с сильным уклоном в сторону увеличения концентрации H_2O_2 и слабым уклоном в сторону увеличения гидромодуля процесса.

Прогнозируемое максимальное содержание целлюлозы в целлюлозном продукте составляет 94,0 мас. % в изученной области факторного пространства и достигается в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация H_2O_2 – 5,2 мас. %, и гидромодуль процесса – 15,4. Прогнозируемое

минимальное значение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте составляет 0,8 мас.% и достигается при концентрации H_2O_2 – 5,3 мас.% и гидромодуле процесса – 15,0.

Кинетическое исследование процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Была изучена кинетика процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70 – 100 °С в присутствии катализатора H_2SO_4 (рисунок 4).

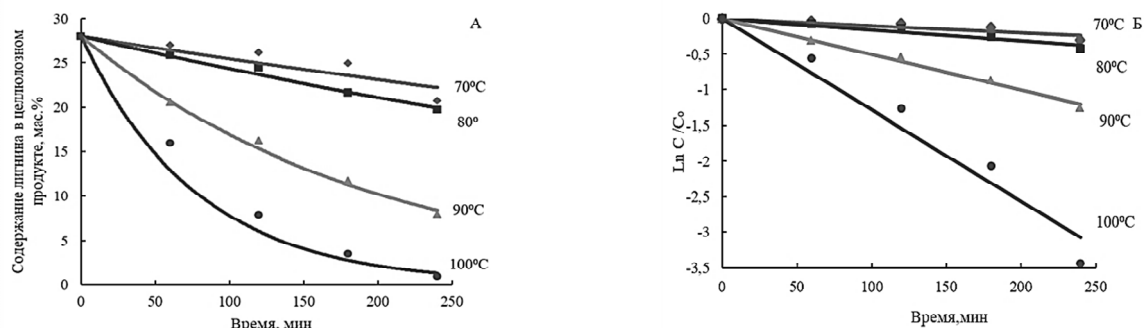


Рис. 4. Динамика удаления лигнина (А) и зависимость $\ln C/C_0$ лигнина (Б) от продолжительности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны: (Условия процесса: H_2O_2 6 мас.%; CH_3COOH 30 мас.%; ГМ 20, катализатор 2% H_2SO_4).

Установлено, что динамика удаления лигнина из древесины сосны удовлетворительно описывается уравнением первого порядка:

$$C = C_0 \exp^{-kt},$$

где C – концентрация лигнина в целлюлозном продукте, мас.%;

C_0 – исходная концентрация лигнина в древесине сосны, мас.%;

k – константа скорости реакции, с^{-1}

t – время, с

Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о значительном влиянии температуры на скорость процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны. При температуре 70 °С скорость удаления лигнина из древесины незначительна. При продолжительности процесса делигнификации 4 часа из древесины удаляется лишь около 6 % лигнина. Повышение температуры процесса до 90 °С приводит к увеличению скорости делигнификации, при этом из древесины сосны удаляется до 98 % лигнина в течение 4 часов. При дальнейшем повышении температуры до 100 °С содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте достигает минимального значения – 1,0 мас.%.

Из графика зависимости $\ln C/C_0$ удаления лигнина от продолжительности процесса делигнификации (рис.4 Б) были рассчитаны константы скоростей реакций в интервале температур 70 – 100°С.

Значения констант скоростей пероксидной делигнификации древесины сосны и энергии активации процесса приведены в таблице 2.

Таблица 2. Константы скоростей и энергия активации процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Температура, °С	$k \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
70	0,08	90
80	0,27	
90	0,83	
100	2,15	

Сопоставление полученных результатов с данными по исследованию некаталитического процесса пероксидной делигнификации древесины сосны [6] показывает, что катализатор 2% H_2SO_4 заметно интенсифицирует окислительную деполимеризацию лигнина в интервале температур 70-90°C. Константы скоростей процесса каталитической делигнификации древесины сосны выше от 4,5 до 2,4 раз констант скоростей некаталитического процесса при температурах 70 и 90°C соответственно. Энергия активации процесса пероксидной делигнификации древесины сосны снижается со 127 кДж/моль (некаталитический процесс) до 90 кДж/моль при использовании сернокислотного катализатора.

Строение целлюлозы, полученной каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны

Образец целлюлозного продукта, полученного в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии катализатора H_2SO_4 , был изучен методами ИК- спектроскопии и рентгенофазового анализа.

В ИК-спектре целлюлозного продукта (рис. 5), полученного пероксидной делигнификацией древесины сосны, присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы [15]: валентные колебания –ОН групп, связанные водородными связями, в области 3400 см^{-1} ; валентные колебаний –СН групп при 2900 см^{-1} ; деформационные колебания –СН групп при 1430 см^{-1} ; асимметричные колебания С-О-С связей при 1170 см^{-1} ; асимметричные колебания глюкозного кольца при 1108 см^{-1} ; колебания β -гликозидных связей между единицами глюкозы в целлюлозе при 895 см^{-1} .

В ИК-спектре целлюлозного продукта из древесины сосны отсутствуют полосы поглощения характерные для фенилпропановых единиц лигнина ($1605 - 1593$, $1515 - 1495$ и $1470-1460\text{ см}^{-1}$) [16]. Это свидетельствует о практически полном его удалении из древесины в процессе каталитической пероксидной делигнификации.

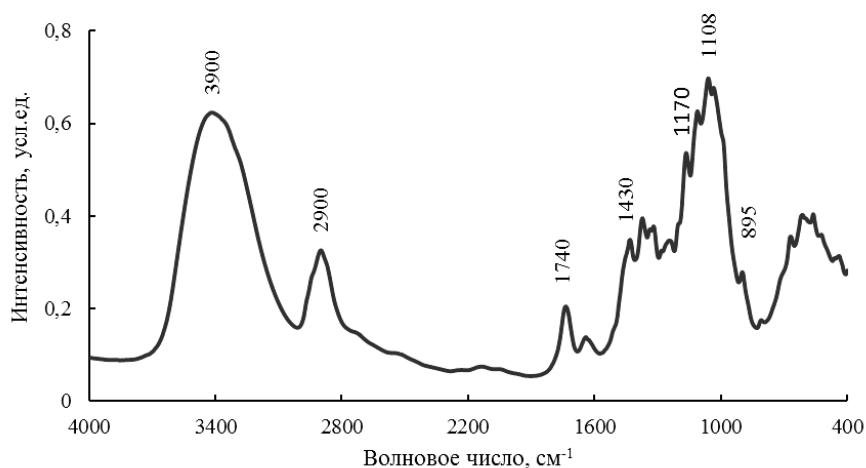


Рис. 5. ИК спектр целлюлозного продукта, полученного пероксидной каталитической делигнификацией древесины сосны в оптимальных условиях

Полоса поглощения в области $1700-1740\text{ см}^{-1}$ соответствует ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз [17]. Наличие этой полосы поглощения указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе пероксидной делигнификации древесины сосны. Этот факт подтверждается данным химического анализа полученного целлюлозного продукта, в соответствии с которым он содержит 93,9 мас.% целлюлозы, 4,8 мас.% гемицеллюлоз и 1,0 мас.% лигнина.

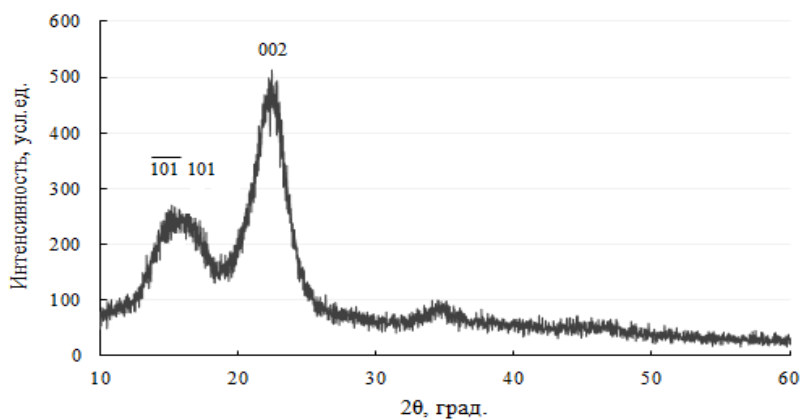


Рис. 6. Дифрактограмма целлюлозного продукта, полученного пероксидной каталитической делигнификацией древесины сосны в оптимальных условиях

На дифрактограмме образца целлюлозы (рис. 6), полученного из древесины сосны, наблюдаются максимумы в области углов 2θ : 14-16°, 22,6°, 34–35°, относящиеся к отражению от плоскостей: 101, 101–; 002 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [12].

Рассчитанный из данных дифрактограммы индекс кристалличности полученного целлюлозного продукта составляет 0,65, а размер кристаллитов – 3,3 нм. Полученные значения близки к значениям образца промышленной МКЦ Vivapur (0,75 и 3,0 нм соответственно).

Таким образом, целлюлозный продукт, полученный пероксидной делигнификацией древесины сосны в оптимальных условиях процесса в присутствии катализатора 2% H_2SO_4 , по своему составу и строению аналогичен образцу промышленной МКЦ Vivapur.

Выводы

Изучены закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в среде «уксусная кислота – вода – катализатор H_2SO_4 » в интервале температур 70-100°C.

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса делигнификации древесины сосны, обеспечивающие высокий выход целлюлозы (45,2 мас.%) с низким содержанием остаточного лигнина (1,0 мас.%): температура – 100 °C, содержание H_2O_2 – 5 мас.%, CH_3COOH – 25 мас.%, ГМ 15, продолжительность–4 ч, катализатор H_2SO_4 – 2 мас.%.

Изучена кинетика процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны. Константы скорости каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны варьируются от $0,08 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ до $2,15 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 70 - 100 °C. Энергия активации процесса составляет 90 кДж/моль.

Согласно данным ИК–спектроскопии и рентгенофазового анализа целлюлоза, полученная каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны, близка по своему составу и строению коммерческой микрокристаллической целлюлозе Vivapur.

Список литературы

1. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г. Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 33-41.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.1303033>

2. Trachea D., Hussinb M.H., Chuinb C.T., Sabar S., Fazita M.R.N., Taiwo O.F.A., Hassan T.M., Haafiz M.K.M. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. Vol. 93. P. 789–804. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>
3. Sixta H. *Handbook of pulp*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2006. 1348 p.
4. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г. Получение целлюлозы каталитической делигнификацией древесины пероксидом водорода: монография. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. 146 с.
5. Suchy M., Argyropoulos D. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review // *Tappi Journal*. 2002. Vol. 1, №2. P. 1-18. DOI: 10.1021/bk-2001-0785.ch001
6. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Изучение процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота – вода // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2018. №2. С.
7. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. A green one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood // *Reaction Kinetics Mechanisms and Catysis*. 2011. Vol. 104. P. 337–343. DOI: 10.1007/s11144-011-0354-8
8. Sjöström E., Alen R. *Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318p.
9. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K., Pavlenko N.I. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» media // *Chemistry for Sustainable Development*. 2003. Vol. 11. P. 141–147.
10. Tappi standard. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Standard T 222 Om-98. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta, 1998. p 5.
11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 321 с.
12. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance // *Biotechnology and Biofuels*. 2010. Vol. 3. P. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
13. Непенин Ю.Н. *Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы*. М.: Лесная промышленность, 1990. 600 с.
14. Пен Р.З. *Планирование эксперимента в Statgrachics*. Красноярск: СибГТУ-Кларетианум, 2003. 246 с.
15. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih Salih (ed) *Fourier transform—materials analysis*. Rijeka: In Tech, 2012. 365 p.
16. Xiang L.Y., Mohammed M.A.P., Baharuddin A.S. Characterization of microcrystalline cellulose from oil palm fibers for food applications // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol 148. P. 11-20. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.055>
17. Moran J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vazquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers // *Cellulose* 2008. Vol. 15. P. 149-159. DOI: 10.1007/s10570-007-9145-9

REGULARITIES OF THE PROCESS OF PINE WOOD PEROXIDE DELIGNIFICATION IN THE PRESENCE OF SULFURIC ACID CATALYST

I.G. Sudakova, N.V. Garyntseva, A.I. Chudina, B.N. Kuznetsov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS

Russia, 660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24

The optimal parameters of the process of pine wood peroxide delignification in the presence of 2% H_2SO_4 catalyst were determined by experimental and numerical methods: temperature - 100 °C, concentration H_2O_2 – 5 wt %, CH_3COOH – 25 wt %, LWR 15, duration-4 h. They provide a high yield of cellulose (45.2 wt.%) with a low content of residual lignin (1.0 wt %). The kinetic study of pine wood peroxide delignification at the temperature range 70-100 °C was accomplished. The delignification process is described satisfactory by the first order equation in all temperature range. The rate constants vary between $0,08 \cdot 10^{-4}$ and $2,15 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ and the activation energy is $90 kJmol^{-1}$. It was established by FTIR and XRD methods, that the cellulose, obtained from pine wood has the composition and structure similar to the commercial microcrystalline cellulose.

Key words: pine wood, delignification, hydrogen peroxide, H_2SO_4 catalyst, cellulose, microcrystalline cellulose.

Reference

1. Autlov S.A, Bazarnova N.G Kushnir E.Yu. Microcrystalline cellulose: structure, properties and applications (review) // *Chemistry of plant raw materials*. 2013. №3. P. 33-41
DOI: <http://dx.doi.org/10.14258/jcprm.1303033>
2. Trachea D., Hussinb M.H., Chuinb C.T., Sabar S., Fazita M.R.N., Taiwo O.F.A., Hassan T.M., Haafiz M.K.M. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. Vol. 93. P. 789–804. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>
3. Sixta H. *Handbook of pulp*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2006. 1348 p.
4. Kuznetsov B.N, Kuznetsova S.A, Yatsenkova O.V, Danilov V.G Production of cellulose by catalytic delignification of wood with hydrogen peroxide: monograph. Krasnoyarsk: Sib. feder. Univ., 2014. 146 p.
5. Suchy M., Argyropoulos D. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review // *Tappi Journal*. 2002. Vol.1, №2. P. 1-18. DOI: 10.1021/bk-2001-0785.ch001
6. Garyntseva N.V, Sudakova I.G, Kuznetsov B.N. The study of the process of pine wood peroxide delignification in the medium of acetic acid-water // *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*. 2018. № 2. P.
7. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. A green one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood // *Reaction Kinetics Mechanisms and Catysis*. 2011. Vol. 104. P. 337–343. DOI: 10.1007/s11144-011-0354-8
8. Sjöström E., Alen R. *Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318p.
9. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K., Pavlenko N.I. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in «acetic acid – hydrogen peroxide – water» media // *Chemistry for Sustainable Development*. 2003. Vol. 11. P. 141–147.
10. Tappi standard. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Standard T 222 Om-98. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta, 1998. p 5.
11. Obolenskaya A.V, Elnitskaya Z.P, Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecology, 1991. 321 p.
12. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance // *Biotechnology and Biofuels*. 2010. Vol. 3. P. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10
13. Nepenin Yu.N. *Technology of cellulose. Production of sulphate pulp*. Moscow: Forest Industry, 1990. 600 p.
14. Pen R.Z. Planning an experiment in Statgrachics. Krasnoyarsk: SibSTU-Claretianum, 2003. 246 p. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih Salih (ed) *Fourier transform—materials analysis*. Rijeka: In Tech, 2012. 365 p.
15. Xiang L.Y., Mohammed M.A.P., Baharuddin A.S. Characterization of microcrystalline cellulose from oil palm fibers for food applications // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol 148. P. 11-20.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.055>
16. Moran J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vazquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers // *Cellulose* 2008. Vol. 15. P. 149-159. DOI: 10.1007/s10570-007-9145-9